



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 100 18 223 A 1**

⑦① Aktenzeichen: 100 18 223.2
⑦② Anmeldetag: 12. 4. 2000
⑦③ Offenlegungstag: 19. 4. 2001

⑤① Int. Cl.⁷:
B 05 D 5/00
B 05 D 3/12
C 23 C 14/22
C 23 C 16/44
C 03 C 17/28

DE 100 18 223 A 1

⑥⑥ Innere Priorität:

199 45 513. 9 23. 09. 1999
199 46 280. 1 27. 09. 1999

⑦① Anmelder:

NANOGATE GmbH, 66121 Saarbrücken, DE

⑦④ Vertreter:

Pietruk, C., Dipl.-Phys., Pat.-Anw., 76229 Karlsruhe

⑦② Erfinder:

Nass, Rüdiger, Dr., 66292 Riegelsberg, DE;
Jonschker, Gerhard, Dr., 66583 Spiesen-Elversberg,
DE; Benthien, Thomas, 66125 Saarbrücken, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ Aluminiumbeschichtung

⑤⑦ Die vorliegende Erfindung betrifft die Herstellung einer Beschichtung insbesondere auf Aluminium. Es wird vorgeschlagen, eine Schicht auf dieses aufzubringen, die Schicht wärmezubehandeln und anschließend die Schicht weiterzubehandeln. Das Verfahren führt zu verbesserten Oberflächeneigenschaften.

DE 100 18 223 A 1

Die vorliegende Erfindung betrifft die Oberbegriffe der unabhängigen Ansprüche. Damit befaßt sich die vorliegende Erfindung mit der Beschichtung von Oberflächen.

Es ist bekannt, daß Oberflächen hydrophob und/oder oleophob beschichtet werden können. Dabei ist bereits vorgeschlagen worden, eine Fluorbeschichtung aus perfluorierten Verbindungen auf die Oberfläche eines Gegenstandes aufzutragen. Weiter ist vorgeschlagen worden, die Oberfläche mit feinen regelmäßigen Mikrostrukturen zu versehen, auf welche wiederum eine hydrophobe und/oder oleophobe Beschichtung aufgebracht wird, insbesondere auf die Spitzen der Mikrostruktur. Ein derartiges Verfahren wird insbesondere beschrieben in der WO 96/04123.

Ein erster Nachteil des daraus bekannten Verfahrens besteht darin, daß die dort vorgesehene regelmäßige Strukturierung der Oberfläche kompliziert ist. Ein weiterer Nachteil besteht darin, daß die bekannten selbstreinigenden Oberflächen typisch matt sind und es insbesondere nicht möglich ist, eine Transparenz im erwünschten Maß zu erzielen. Insbesondere ist es am Anmeldezeitpunkt der vorliegenden Erfindung nicht möglich gewesen, Fensterscheiben selbstreinigend auszustatten.

Es ist angenommen worden, daß eine transparente, glänzende und/oder farbneutrale Beschichtung nach Art der WO 96/04123 nicht herstellbar sei, da die für die Selbstreinigung erforderlichen Mikrostrukturen nach gängiger Meinung Licht streuen und/oder Interferenzfarben erzeugen.

Es sind Verfahren bekannt, unregelmäßige Strukturen auf einer Oberfläche zu erzeugen. Ein Beispiel ist die Reaktivgasbrennung zur Silikatschichtbildung, wie sie von der Firma SurA GmbH angeboten wird. Die Vorbereitung eines Untergrundes zur Verbesserung von Haftungseigenschaften ist gleichfalls bekannt. Verwiesen wird auf die Dissertation von Gerhard Jonschker, Uni Saarbrücken, 1998.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht darin, Neues für die gewerbliche Anwendung bereitzustellen.

Die Lösung dieser Aufgabe wird in unabhängiger Form beansprucht. Bevorzugte Ausführungsformen finden sich in den Unteransprüchen.

Die Erfindung schlägt somit zunächst ein Verfahren zur Veränderung der Oberflächeneigenschaft eines Gegenstandes vor, wobei dessen Oberfläche strukturiert und die strukturierte Oberfläche beschichtet wird, bei welchem eine stochastische Oberflächenstruktur erzeugt wird, und auf die stochastische Oberflächenstruktur eine Beschichtung aufgebracht wird, die einen Kontaktwinkel von über 65° zu Wasser und/oder Ölen und/oder eine Oberflächenenergie kleiner als 35 mJ/m^2 erzeugt. Die beschriebene Beschichtung ist hydrophob und/oder oleophob, wie der Kontaktwinkel, d. h. Randwinkel zu Wasser und/oder Ölen von über 65° zeigt. Die Oberflächeneigenschaft verändert sich dahingehend, daß ein Selbstreinigungseffekt auftritt, d. h. eventuell aufgetragener Schmutz, soweit er nachhaften kann, mit Wasser oder ähnlichem ohne mechanisches Reiben oder dergleichen entfernt wird.

Eine erste überraschende Grunderkenntnis der vorliegenden Erfindung besteht somit darin, daß eine wesentliche Veränderung der Oberflächeneigenschaften, insbesondere eine Selbstreinigung, auch dann erzielt werden kann, wenn die Oberflächenstrukturen, die beschichtet werden, nicht streng periodisch und/oder innerhalb sehr eng vorgegebener Toleranzgrenzen gehalten werden, sondern daß sich positive Effekte auch mit einer stochastischen Oberflächenstruktur erzeugen lassen. Ein besonderer Vorteil ist, daß auf diese Weise eine klare, nicht matte, insbesondere transparente und/oder farblose Beschichtung erzeugt werden kann, die zugleich selbstreinigend ist.

Es sind verschiedene Verfahren denkbar, um die stochastische Oberflächenstruktur zu erzeugen. Eine erste Variante besteht darin, eine UV-vernetzbare Substanz auf einen Gegenstand aufzubringen und eine partielle Vernetzung zu erzeugen. Danach können die nicht UV-gehärteten Bereiche weggeätzt werden.

Besonders bevorzugt ist es jedoch, wenn die Oberfläche einem Materialstrom ausgesetzt wird, um die Strukturierung zu erzeugen. Der Materialstrahl kann einerseits abrasiv strukturierend wirken, beispielsweise wie ein Sandstrahl oder ein Kugelstrahl. Alternativ kann der Materialstrahl strukturierendes Material in stochastischer Weise auftragen. Es ist möglich und für bestimmte Anwendungen bevorzugt, die Oberfläche bei beziehungsweise vor dem stochastischen Auftragen von Material hafverbessernd zu behandeln. Weiter kann es bevorzugt sein, Material stochastisch auf einen zumindest oberflächlich vorgewärmten Gegenstand aufzutragen.

Dabei ist es auch möglich, den Gegenstand als Ganzes vorzuwärmen. So kann beispielsweise Glas während des Herstellungsverfahrens im noch warmen Zustand behandelt werden. Die stochastische Deposition kann einerseits durch Dunstdeposition, CVD, PECVD und andere Dunstdepositionsverfahren erfolgen und/oder durch Sputtern.

Alternativ ist es möglich, die Oberfläche einem reaktiven Fluidstrom auszusetzen, insbesondere durch Beflammen mit einer Reaktivgasflamme. Als Flammgas wird in bevorzugten Verfahren Propan, Butan oder Erdgas verwendet. Diesem Flammgas können Bildner organische Struktur zugesetzt werden. Um auch anorganische Strukturbildner mit sehr hohem Schmelzpunkt und/oder Erweichungspunkt beziehungsweise niedrigem Dampfdruck verwenden zu können, kann auch Wasserstoff als Flammgas verwendet werden. Dies erlaubt Flammentemperaturen um 200°C . Die Verwendung anderer brennbarer Gase wie Acetylen usw. ist gleichfalls denkbar.

Es ist bevorzugt, den anorganischen Strukturbildner vor der Verbrennung zuzumischen. Dies kann etwa durch Durchperlen des Flammgases durch eine entsprechende Lösung geschehen oder durch Verwendung eines gasförmigen beziehungsweise niedrig siedenden anorganischen Strukturbildners, der mit dem gegebenenfalls flüssigen oder verflüssigten Flammgas vermischt wird. In alternativer Weise kann der anorganische Strukturbildner in die Flamme eingemischt werden, insbesondere eingedüst werden. Dazu kann der anorganische Strukturbildner als sehr dünnes Pulver, insbesondere Nanopulver aufbereitet werden. Ein bevorzugtes Material für die anorganischen Strukturbildner stellen Siliziumverbindungen dar, insbesondere Siloxane. Es ist möglich, derartigen Strukturbildnern wiederum Zusätze beizufügen, die eine Erreichung oder ein Schmelzen des anorganischen Strukturbildners bei niedrigeren Temperaturen erwirken und/oder die Eigenschaften der Oberflächenstruktur verändern, beispielsweise die Härte und/oder Abriebsfestigkeit erhöhen.

Als Zusatzsubstanzen zu den anorganischen Strukturbildnern kommen insbesondere borhaltige, titanhaltige, alkalihaltige und/oder zirkonhaltige Substanzen in Frage, insbesondere Borethoxid und/oder in Form von Alkoxiden.

Es ist besonders bevorzugt, wenn das stochastisch strukturiert aufgetragene, im besonders bevorzugten Verfahren auf-

geflammtes Material nach seiner Auftragung verdichtet beziehungsweise bei erwärmtem Gegenstand, während seiner Auftragung und bis zur Abkühlung verdichtet wird, was insbesondere thermisch durch Erwärmung auf eine Temperatur insbesondere unterhalb des Schmelz- beziehungsweise Erreichungspunktes erfolgen kann. Die Verdichtung beziehungsweise thermische Nachbehandlung des strukturierenden Materials führt insbesondere zu einer Erhöhung der Abriebfestigkeit. Dies wird noch nicht vollständig verstanden; es wird aber angenommen, daß die thermische Nachbehandlung zu einer Abrundung der Strukturspitzen führt. Dafür spricht, daß sich besonders gute Nachbehandlungsergebnisse durch Nachbeflammen mit einer Flamme erreichen lassen, der keiner oder allenfalls wenig anorganischer Strukturbildner zugemischt wird. Die Materialerwärmung kann in einem Ofen, aber auch durch Bestrahlung mit elektromagnetischer Strahlung, insbesondere mittels Infrarot- und/oder UV-Licht beziehungsweise, vorzugsweise gepulsten Lasern erfolgen.

In alternativer Weise kann zur Verdichtung das Material mit dem Gegenstand, auf welchem es aufgebracht ist, gemeinsam in weiteren Gegenstandsherstellungsschritten erwärmt werden. Es ist demnach insbesondere nicht notwendig, die Strukturierung am fertig hergestellten Gegenstand vorzunehmen. Ein besonderes relevantes Beispiel für die Strukturierung eines noch nicht vollständig fertig gestelltes Gegenstandes ist etwa die Herstellung von Flachglas, insbesondere von vorgespanntem Sicherheitsglas. Hier ist es möglich, im Produktionsprozess der Glasscheiben eine Beflammung mit strukturbildnerhaltigem Reaktivgas vorzunehmen und dabei die Wärme des nicht abgekühlten Glases zu nutzen, um zu verbesserten strukturierten Flächen zu gelangen.

Es ist möglich, eine Verdichtung des strukturierenden Materials in härtings- und/oder haftungsfördernder Atmosphäre vorzunehmen. Dazu kann insbesondere eine ammoniak-, borsäure-, fluorwasserstoff- und/oder natriumhaltige Atmosphäre verwendet werden.

Die Strukturen werden typisch in stochastischen Mustern über die Oberfläche des Gegenstandes verteilt gebildet, und auch ihre Höhe wird stochastisch variieren. Es ist jedoch möglich, vergleichsweise geringe Höhen zu verwenden, was die notwendigen Beflammungszeiten verringert. Gefunden wurde allerdings, daß bei Verwendung kommerzieller Beflammungsgeräte wie den Handbeflammungsgeräten die dort angegebenen Beflammungsdauern eher unbefriedigenden Ergebnissen führen. Ein gutes Ergebnis hinsichtlich der Beflammungsdauern läßt sich mit Beflammungsdauern erzielen, die etwa 2 bis 4 mal über denen liegen, die vom Handbeflammungsgerätehersteller angegeben werden. Die vom Handbeflammungsgerätehersteller SurA GmbH angegebenen Schichtdaten, wonach die Schichtdicke nach dem dort empfohlenen Verfahren ca. 0,15 µm betragen soll, lassen vermuten, daß vorliegend Schichtdicken mit typischen Spitzen von 0,3– 0,6 µm entstehen.

Mit dem Verfahren sind Gegenstände aller Art und aller Materialien beschichtbar. Insbesondere können Kunststoffe, Metalle, insbesondere Aluminium, Stahl und Buntmetalle, Keramiken und/oder keramische Oberflächen, Ton und/oder glasierter Ton, insbesondere Ziegel und/oder Metalloxide, insbesondere Siliziumoxid auf Halbleitern, insbesondere Photovoltaikmodule beschichtet werden, genauso wie Glas, insbesondere Flachglas.

Die Beschichtung wird bevorzugt aus fluorhaltigem, insbesondere perfluoriertem Material gewählt werden. Dies kann durch Eintauchen in eine Lösung oder Aufsprühen einer Lösung aufgebracht werden. Die Lösung wird dabei typisch sehr hoch verdünnt gewählt, um die Mikrostrukturierung der Oberfläche nicht einzunivellieren, sondern auch nach der Beschichtung noch das Vorhandensein einer stochastischen Oberflächenrauigkeit zu gewährleisten.

In einem besonders bevorzugten Ausführungsbeispiel wird ein Beschichtungsmaterial gewählt, das bei erhöhter Temperatur einen meßbaren Dampfdruck besitzt und dieses durch Aussetzen der mikrostrukturierten Oberfläche an Dampf oder Dunst aufgebracht.

Die beschichtende Substanz kann insbesondere aus einem erwärmten Vorrat und/oder einer erwärmten Düse tretend aufgedampft werden. Die Verwendung einer insbesondere fluorierten Substanz mit meßbaren Dampfdruck zum Aufbau der Beschichtung ist dabei prinzipiell, unabhängig von der Art ihrer Auftragung, deshalb vorteilhaft. Der meßbare Dampfdruck führt nämlich während der im erwärmten Zustand stattfindenden Vernetzung zu einer Vergleichmäßigung der sich bildenden Schicht; dies scheint zu vermeiden, daß durch Autophobieffekte eine lückenhafte und/oder löchrige Beschichtung entsteht.

Bevorzugt ist es, wenn die Substanz lösungsmittelfrei bei einer erhöhten Temperatur zwischen 200°C und 300°C aufgetragen wird. Die Verwendung einer erhöhten Temperatur zwischen 250°C und 300°C ist besonders vorteilhaft. Viele fluorierte und/oder perfluorierte Substanzen, die bevorzugt zur Beschichtungsherstellung verwendet werden können, beginnen zwar, sich bei 260°C bis 270°C sehr langsam und daher allenfalls schleichend zu zersetzen, aber eine merkliche Substanzzersetzung, die die Meßbarkeit eines Dampfdruckes zunichte macht, findet bei typischen Vertretern in den genannten Substanzengruppe erst ab etwa 320°C bis 330°C statt.

Es versteht sich, daß das Aufdampfen beziehungsweise Aufdunsten es ermöglicht, auch kompliziert geformte Bauteile zu beschichten, bei denen ein Tauchen bewirken würde, daß größere Mengen an Flüssigkeit in Rinnen und dergleichen verbleiben. Wenn sowohl die stochastische Strukturierung mittels Beflammung erfolgt, als auch das Aufbringen des Beschichtungsmaterials durch Aufdampfen beziehungsweise -dunsten oder Bedüsen, kann ein besonders einfach zu realisierender Prozess mitwirken.

Es ist möglich und bevorzugt, die Temperatur der Beschichtungssubstanz höher zu wählen als jene des Gegenstandes. Das hat den Vorteil, daß sich die Substanz am kälteren Gegenstand kondensiert beziehungsweise ablagert und so den Schichtaufbau bewirkt. Bevorzugt ist, wenn zwar die Temperatur der Substanz höher ist jene des Gegenstandes ist, aber die Temperatur des Gegenstandes noch so hoch ist, daß die Substanz auf dem Gegenstand noch ohne weiteres vernetzt.

Bevorzugt werden als Substanzen Fluor-Silizium-Verbindungen, insbesondere aber auch Perfluoralkylsilane gewählt. Es sind Monomere genauso wie Dimere verwendbar. Perfluoralkylsilane im Sinne der vorliegenden Anmeldung sind insbesondere Silane mit einer mehrfach, jedoch nicht zwingend vollständig fluorierten Gruppe, die über einen typisch zwei CH₂-Gruppen langen Spacer vom Si-Atom beabstandet sind. Hingewiesen wird auf die Verbindungen nach EP 0 587 667 (WO 92/21729). Es können für die Substanz oligomere Kondensate von Perfluoralkylsilan-Monomeren verwendet werden, die insbesondere soweit oligomerisiert sind, daß ein noch meßbarer Dampfdruck vorhanden ist. Die Oligomerisierung ist vorteilhaft, weil sich diese Oligomer-Substanzen besser handhaben lassen als Monomere und trotzdem noch einen meßbaren Dampfdruck aufweisen, sich also weder durch zu hohe Temperaturen zersetzen, noch, bei

niedrigeren Temperaturen, vernetzen. Bevorzugt wird der Oligomerisierungsgrad so gewählt, daß zwischen 3 und 25, bevorzugt zwischen 15 und 20 Monomere oligomerisiert werden. Alternativ und/oder neben den oligomeren Kondensaten können auch reaktive Monomere verwendet werden. Diese können ihre Reaktivität insbesondere aufgrund des Vorhandenseins reaktiver OH-Gruppen besitzen. Die Vernetzung auf den stochastischen Strukturen führt, insbesondere

5 sofern diese abgerundet sind, zu einer beständigen Beschichtung.
Es ist auch möglich, die stochastische Mikrostrukturierung durch Einbringen von Partikeln zu bewirken, deren Teilchengröße die mittlere Schichtdicke übersteigt.

Wenn Beschichtungsmaterial in einem Lösungsmittel gelöst aufgebracht werden soll, kann es bevorzugt sein, als Lösungsmittel Hydrofluoräther zu verwenden. Es sei erwähnt, daß bei Fertigung der Gegenstände aus Glas, wo die Klarheit und/oder die Transparenz und/oder der Glanz der Beschichtung besonders vorteilhaft ist, auch in begrenztem Umfange andere Reflektionseigenschaften auftreten. Dies führt bei Wärmekollektoren sowie bei Photovoltaikzellen nicht nur aufgrund der hohen Sauberkeit zu Vorteilen, sondern verbessert auch den Wirkungsgrad der Einrichtung per se. Behandelbar sind auch beispielsweise Kunststoffklebefolien, wie sie etwa für Verkehrsschilder verwendet werden, die trotz negativer Einflüsse sauber bleiben sollen und auch trotz Beschichtungen gut und farbgetreu erkennbar sein sollen.

15 Die Erfindung wird im folgenden nur beispielsweise anhand verschiedener Ausführungsbeispiele beschrieben.

Beispiel 1

In eine Propan/Butan-Gaskartusche (190 g Gas) werden 15 g Trimethylethoxysilan gegeben und in einen Hand-Lötbrenner eingesetzt. Eine DIN A4-große Glasplatte aus flachem Fensterglas wird durch Befächeln mit der Brennerflamme ca. 20 Sekunden gleichmäßig mit einer nicht sichtbaren SiO₂-Struktur beschichtet. Diese Beschichtungszeit ist ausreichend, um die für einen Selbstreinigungseffekt erforderlichen stochastischen Strukturen aufzubringen.

Die so behandelte Glasplatte wird bei 500°C 8 h nachgetempert. Bei dieser Nachtemperung findet vermutlich eine Verdichtung des stochastisch durch Reaktivgasbeflammung aufgetragenen Materials statt, was im späteren die Abriebfestigkeit erhöht.

Anschließend wird die Glasplatte in einem Umluftofen bei 260°C zusammen mit einem in einer offenen Schale befindlichen Oligomer aus Fluoralkyltriethoxysilan und Dimethyldiethoxysilan 2 h lang getempert. Dabei verdampft Oligomer und schlägt sich u. a. auch auf der strukturierten Oberfläche nieder. Die Dampfdrücke und Bedunstungszeiten sind so gewählt, daß die zuvor gewählte Mikrostruktur nicht vollständig einnivelliert wird.

30 Nach dem Abkühlen ist eine visuell nicht wahrnehmbare Oberflächenbeschichtung entstanden, die gegen Wasser Kontaktwinkel bis zu 165° ausbildet. Die so beschichtete Glasplatte wird als Abdeckplatte eines Solarmoduls eingesetzt und verringert signifikant die Verschmutzung durch den selbstreinigenden Effekt bei Regen.

Beispiel 2

35 Eine Glasscheibe aus herkömmlichem Fensterglas wird wie im Beispiel vorbeschrieben beflammt und dann in einem industriellen Vorspannofen einem ESG-Prozess (Einscheiben-Sicherheitsglas) unterworfen. Nach dem Abkühlen wird sie wie zuvor beschrieben in der Weise mit einem Oligomer aus Fluoralkyltriethoxysilan und Dimethyldiethoxysilan bedampft beziehungsweise bedunstet.

40 Die Glasscheibe ist visuell nicht von einer unbehandelten Glasscheibe zu unterscheiden. Sie zeigt ausgeprägt hydrophobes Verhalten und ist, was die mechanischen Eigenschaften der Scheibe und der Struktur betrifft, deutlich widerstandsfähiger als die unter Beispiel 1 hergestellte Glasscheibe.

Beispiel 3

45 Eine Polycarbonat-Scheibe wird mit der Brennerflamme, wie sie in Beispiel 1 beschrieben ist, so beflammt, daß die Oberfläche nicht visuell sichtbar degradiert und mit einer nicht sichtbaren SiO₂-Schicht versehen ist.

Anschließend wird die beflammte Polycarbonat-Scheibe für 5 Sekunden in ein Tauchbecken eingetaucht, welches eine 1%ige Lösung von 1H,1H,2H,2H-Tridecafluorooctyltrichlorsilan in Benzin enthält. Dies ist eine perfluorierte Verbindung, bei welcher zwischen der perfluorierten Gruppe und dem Si-Atom ein nichtfluorierter Spacer vorhanden ist. Eine solche Molekülstruktur ist für Zwecke der Erfindung besonders bevorzugt. Nach dem Herausziehen der Scheibe wird der Überschuß an Benzin mit Wasser abgespült. Man erhält eine extrem wasserabweisende Beschichtung.

Patentansprüche

55 1. Verfahren zur Veränderung der Oberflächeneigenschaften eines Gegenstand, wobei dessen Oberfläche strukturiert und die strukturierte Oberfläche beschichtet wird, um die Oberflächeneigenschaften zu verändern, **dadurch gekennzeichnet**, daß eine stochastische Oberflächenstruktur erzeugt wird und auf die stochastische Oberflächenstruktur eine Beschichtung aufgebracht wird, die einen Kontaktwinkel von über 65° zu Wasser und/oder Ölen und/oder eine Oberflächenenergie kleiner als 35 mJ/m² erzeugt.

60 2. Verfahren nach dem vorhergehenden Anspruch, dadurch gekennzeichnet, daß eine UV-vernetzbare Substanz auf die noch nicht stochastisch strukturierte Oberfläche aufgebracht wird, stochastisch eine partielle Vernetzung erzeugt und die nicht gehärteten Bereiche weggeätzt werden.

65 3. Verfahren nach dem vorhergehenden Anspruch, dadurch gekennzeichnet, daß die Oberfläche einem Materialstrom ausgesetzt wird, um die stochastische Strukturierung zu erzeugen.

4. Verfahren nach dem vorhergehenden Anspruch, dadurch gekennzeichnet, daß die Oberfläche materialgestrahlt, insbesondere sandgestrahlt wird, um durch Materialabtrag und/oder -aufprall die stochastische Strukturierung zu erzeugen.

5. Verfahren nach dem vorhergehenden Anspruch, dadurch gekennzeichnet, daß die Oberfläche vor ihrer stochastischen Strukturierung haftverbessernd behandelt wird, insbesondere mit einem Primer, der einen Bildner anorganischer Strukturen enthält, insbesondere Kieselöl, Wasserglas und/oder Alkalien.
6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß strukturierendes Material stochastisch aufgetragen wird. 5
7. Verfahren nach dem vorhergehenden Anspruch, dadurch gekennzeichnet, daß der Materialauftrag auf zumindest oberflächlich erwärmtem Gegenstand erfolgt.
8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die stochastische Oberfläche durch chemische Dunstdeposition (CVD) erzeugt wird.
9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Oberfläche einem Reaktivfluidstrom ausgesetzt werden, um die stochastische Strukturierung zu erzeugen. 10
20. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als Reaktivfluidstrom eine Flamme verwendet wird, und die Oberfläche damit beflammt wird.
11. Verfahren nach dem vorhergehenden Anspruch, dadurch gekennzeichnet, daß als Flammgas Propan, Butan, Erdgas und/oder Wasserstoff verwendet wird. 15
12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß dem Flammgas zumindest ein Bildner einer anorganischen Struktur zugesetzt wird.
13. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß zumindest ein Bildner einer anorganischen Struktur dem Gas vor der Verbrennung zugemischt wird.
14. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß zumindest ein Bildner einer anorganischen Struktur in die Flamme eingebracht wird, insbesondere eingedüst wird. 20
15. Verfahren nach dem vorhergehenden Anspruch, dadurch gekennzeichnet, daß als Bildner einer anorganischen Struktur eine Verbindung aus Silizium, insbesondere ein Silan, insbesondere ein Alkoxisilan verwendet wird.
16. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß dem Bildner einer anorganischen Struktur eine Substanz zugesetzt wird, um eine Erweichung und/oder ein Schmelzen bei verringerter Temperatur zu erzielen. 25
17. Verfahren nach dem vorhergehenden Anspruch, dadurch gekennzeichnet, daß eine Zusatzsubstanz verwendet wird, die Bor, insbesondere Bortriethoxid, Titan, Alkali, und/oder Zirkon enthält, jeweils insbesondere in Form von Alkoxiden.
18. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß stochastisch strukturiert aufgetragenes Material nach der Auftragung verdichtet wird. 30
19. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das stochastisch strukturiert aufgetragene Material nach der Auftragung thermisch nachbehandelt, insbesondere verdichtet wird.
20. Verfahren nach dem vorhergehenden Anspruch, dadurch gekennzeichnet, daß die thermische Nachbehandlung bei einer Temperatur unter dem Schmelz- bzw. Erweichungspunkt des aufgetragenen Material vorgenommen wird. 35
21. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Erwärmung des Materials zur thermischen Nachbehandlung in einem Ofen, durch Bestrahlung mit elektromagnetischer Strahlung, insbesondere IR- und/oder UV-Licht und/oder Lasern erfolgt.
22. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Erwärmung des Materials während einer bei der Gegenstandsherstellung für andere Zwecke erforderlichen Erwärmung erfolgt. 40
23. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß eine die thermische Nachbehandlung und/oder eine Verdichtung und/oder Härtung des stochastisch strukturiert aufgetragenen Materials in härtungs- und/oder häftungsfördernder Atmosphäre erfolgt.
24. Verfahren nach dem vorhergehenden Anspruch, dadurch gekennzeichnet, daß eine ammoniak-, borsäure-, HF-, und/oder Na-haltige Atmosphäre gewählt wird. 45
25. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß bei der stochastischen Strukturierung Erhebungen erzeugt werden, die im wesentlichen nur bis zu einer Höhe von nicht mehr als 700 nm, bevorzugt nicht mehr als 600 nm über der Gegenstandsoberfläche beziehungsweise der mittleren Höhe aufragen.
26. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die stochastische Strukturierung allgemein abgeflacht wird, insbesondere durch thermische Behandlung, insbesondere durch Beflammung. 50
27. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Gegenstand hergestellt wird und/oder vor der Behandlung eine Oberfläche aufweist aus Kunststoff, insbesondere PMMA und/oder Polycarbonat, Metall, insbesondere Aluminium und/oder Stahl, Keramik, insbesondere emailliertem Stahl, Ton und/oder glasiertem Ton und/oder Metalloxid, insbesondere auf Halbleitern, insbesondere Photovoltaik-elementen, aufgetragenen Oxidschichten, und oder aus Glas, insbesondere vorgespanntem oder vorzuspannendem Glas. 55
28. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtung aus fluorhaltigem Material gewählt wird.
29. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtungssubstanz durch Eintauchen in eine oder Aufsprühen einer Lösung aufgetragen wird.
30. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß eine Beschichtung gewählt wird, die bei erhöhter Temperatur einen meßbaren Dampfdruck besitzt. 60
31. Verfahren nach dem vorhergehenden Anspruch, dadurch gekennzeichnet, daß die Substanz bei einer erhöhten Temperatur zwischen 200°C und 300°C aufgetragen wird.
32. Verfahren nach dem vorhergehenden Anspruch, dadurch gekennzeichnet, daß die Substanz bei einer erhöhten Temperatur zwischen 250°C und 300°C aufgetragen wird. 65
33. Verfahren nach dem vorhergehenden Anspruch, dadurch gekennzeichnet, daß die Substanz aufgedampft beziehungsweise aufgedunstet wird.
34. Verfahren nach dem vorhergehenden Anspruch, dadurch gekennzeichnet, daß die Substanz aus einem erwärm-

ten Vorrat und/oder einer erwärmten Düse tretend aufgedampft beziehungsweise aufgedunstet wird.

35. Verfahren nach dem vorhergehenden Anspruch, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur der Substanz höher als jene des Gegenstandes gewählt wird.

36. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß zur Beschichtung eine Substanz gewählt wird, die neben Fluor auch Silizium enthält.

37. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß eine Beschichtungssubstanz verwendet wird, die aus einem oder mehreren Fluorsilan(en) und/oder Perfluoralkylsilan(en) gewählt ist

38. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtungssubstanz hergestellt wird, indem ein Monomer oligomerisiert wird.

39. Verfahren nach dem vorhergehenden Anspruch, dadurch gekennzeichnet, daß der Oligomerisierungsgrad so gewählt wird, daß zwischen 3 und 25, bevorzugt zwischen 15 und 20 Monomere oligomerisiert werden.

40. Verfahren zur Herstellung eines selbstreinigenden, insbesondere transparenten und/oder farblosen und/oder klaren Glases, dadurch gekennzeichnet, daß das Glas zur Erzeugung einer stochastischen Oberflächenstruktur mit einem Reaktivgas beflammt wird, welchem zumindest ein Bildner einer anorganischen Struktur dem Gas vor der Verbrennung zugemischt wird, die erzeugte stochastische Oberflächenstruktur gegebenenfalls verdichtet wird und die erzeugte stochastische Oberflächenstruktur mit einer hydrophoben und/oder oleophoben Beschichtung versehen wird.

41. Gegenstand mit einer zumindest im wesentlichen selbstreinigend strukturierten Beschichtung auf einer Oberfläche, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtung nichtperiodisch strukturiert sowie farblos und/oder glänzend und/oder transparent und/oder klar ist.

42. Gegenstand nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß auf die Oberfläche Partikel aufgebracht werden, insbesondere bei der Beschichtung, deren Teilchengröße die mittlere Schichtdicke übersteigt.

43. Gegenstand nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Teilchengröße der in der Beschichtung eingeschlossenen Partikel die mittlere Schichtdicke um wenigstens den Faktor 2, bevorzugt den Faktor 5 übersteigt.

44. Gegenstand nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Teilchengröße der in der Beschichtung eingeschlossenen Partikel die mittlere Schichtdicke um nicht mehr als den Faktor 20, bevorzugt nicht mehr als den Faktor 10 übersteigt.

45. Gegenstand nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtung auf eine stochastisch strukturierte Gegenstandsfläche aufgetragen ist.

46. Gegenstand nach dem vorhergehenden Anspruch, dadurch gekennzeichnet, daß die stochastisch strukturierte Gegenstandsfläche gesandstrahlt ist.

47. Gegenstand nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Oberflächenbeschichtung zumindest eines aus der Gruppe Nanomere, Ormocere, fluorierte oder teilfluorierte Polymere umfaßt.

D 1

5 Page 2, lines 25 to 32:

The invention thus firstly proposes a process for altering the surface property of an article, wherein the surface thereof is structured and the structured surface is coated, wherein a stochastic surface structure is produced, and a coating is applied to the stochastic surface structure,
10 which coating produces a contact angle of over 65° relative to water and/or oils and/or a surface energy of less than 35 mJ/m^2 . The described coating is hydrophobic and/or oleophobic, as the contact angle, that is to say the boundary angle relative to water and/or oils of over 65° , shows. The surface property alters to the effect that a self-cleaning action occurs, that
15 is to say any dirt applied, insofar as it can subsequently adhere, is removed with water or the like without mechanical rubbing or the like.

65° w.z.
FE 16 17

Page 2, lines 51 to 65:

Alternatively it is possible for the surface to be subjected to a
20 reactive fluid flow, in particular by flame treatment with a reactive gas flame. The flame gas in preferred processes is propane, butane or natural gas. Agents for forming organic structure can be added to that flame gas. In order also to be able to use inorganic structure-forming agents with a very high melting point and/or softening point or a low vapour pressure,
25 hydrogen can also be used as the flame gas. That allows flame temperatures around 200°C . The use of other combustible gases such as acetylene and so forth is equally possible.

It is preferred for the inorganic structure-forming agent to be added prior to combustion. That can be effected for example by bubbling the
30 flame gas through a suitable solution or by using a gaseous or low-boiling inorganic structure-forming agent which is mixed with the possibly liquid or liquefied flame gas. In an alternative fashion, the inorganic structure-forming agent can be mixed into the flame and in particular can be sprayed thereinto. For that purpose the inorganic structure-forming agent can be

prepared in the form of a very thin powder, in particular a nanopowder. A preferred material for the inorganic structure-forming agent is silicon compounds, in particular siloxanes. It is possible for additives to be in turn added to structure-forming agents of that kind, which additives provide for softening or melting the inorganic structure-forming agent at low temperatures and/or modifying the properties of the surface structure, for example increasing hardness and/or abrasion resistance.

Page 4, lines 16 to 32:

10 Example 1

15g of trimethylethoxy silane is introduced into a propane/butane gas cartridge (190 g of gas) and used in a hand soldering burner. A DIN A4-size glass plate of flat window glass is uniformly coated with an invisible SiO_2 structure by playing a burner flame over it for about 20 seconds. That coating time is sufficient to apply the stochastic structures required for a self-cleaning effect.

The glass plate treated in that way is subjected to a subsequent heat treatment at 500°C for 8 hours. When that subsequent heat treatment is effected, compacting of the material stochastically applied by reactive gas flame treatment presumably takes place, which subsequently enhances the abrasion resistance.

The glass plate is then subjected to heat treatment in a forced-air circulation furnace at 260°C for 2 hours, together with an oligomer disposed in an open bowl and comprising fluoroalkyltriethoxy silane and dimethyldiethoxy silane. In that operation oligomer evaporates and is also deposited inter alia on the structured surface. The vapour pressures and evaporation times are so selected that the previously selected microstructure is not completely levelled off.

After the cooling operation the result produced is a visually imperceptible surface coating which provides contact angles of up to 165° in relation to water. The glass plate coated in that way is used as a cover panel for a solar module and significantly reduces soiling due to the self-cleaning effect when rain falls.

Handwritten notes and diagrams at the bottom of the page:

- A circle containing the text: 7.5×10^{-3}
- Below it, the text: $\approx 3 \times 10^{-3}$
- Below that, the text: $\approx 1.5 \times 10^{-3}$
- Below that, the text: $\approx 0.75 \times 10^{-3}$

Page 4, lines 44 to 52:

Example 3

PC

5 A polycarbonate plate is subjected to flame treatment with the burner flame, as described in Example 1, in such a way that the surface does not suffer visually visible degradation and is provided with an invisible SiO_2 layer.

10 The flame-treated polycarbonate plate is then dipped for 5 seconds into an immersion bath containing a 1% solution of 1H, 1H, 2H, 2H-tridecafluorooctyl trichlorosilane in benzene. That is a perfluorinated compound in respect of which a non-fluorinated spacer is present between the perfluorinated group and the Si-atom. Such a molecular structure is particularly preferred for the purposes of the invention. After the plate is withdrawn the excess of benzene is rinsed off with water. That gives an
15 extremely water-repellent coating.

Claims

20 1. A process for altering the surface properties of an article, wherein the surface thereof is structured and the structured surfaces coated to alter the surface properties, characterised in that a stochastic surface structure is produced and there is applied to the stochastic surface structure a coating which produces a contact angle of over 65° relative to water and/or oils and/or a surface energy of less than 35 mJ/m^2 .

25 10. A process according to one of the preceding claims characterised in that a flame is used as the reactive fluid flow and the surface is subjected to flame treatment therewith.

30 15. A process according to the preceding claim characterised in that the inorganic structure-forming agent used is a compound of silicon, in particular a silane, in particular an alkoxy silane.

27. A process according to one of the preceding claims characterised in that the article is produced from and/or prior to the treatment has a surface of plastic material, in particular PMMA and/or polycarbonate, metal, in particular aluminium and/or steel, ceramic, in particular enamelled steel, clay and/or glazed clay and/or metal oxide, in particular oxide layers applied to semiconductors, in particular photovoltaic elements, and/or comprising glass, in particular prestressed glass or glass which is to be prestressed.